

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931.

N° 5.

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE  
DE  
l'Action synthétisante de l'Emulsine.

---

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

*Présentée et soutenue le      mars 1931*

PAR

**Mademoiselle M. OLIVE,**

PHARMACIEN

INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

---

JURY { MM. BOUGAULT, Président.  
          HÉRISSEY, Professeur.  
          BRIDEL, Professeur.

---

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1931







UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

*Année 1930-1931.*

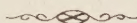
N° 5.

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

l'Action synthétisante de l'Emulsine.



THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

*Présentée et soutenue le      mars 1931*

PAR

**Mademoiselle M. OLIVE,**

PHARMACIEN

INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

---

JURY { MM. BOUGAULT, Président.  
          HÉRISSEY, Professeur.  
          BRIDEL, Professeur.



LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1931

# PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. \*,  I.  
 PERROT, Assesseur, O. \*,  I.  
 G. DURSANT, Secrétaire, \*,  I.

## PROFESSEURS

|                                                                                                                                    |                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| MM. RADAIS, O. *,  I. ....                        | Cryptogamie et Micro-<br>biologie.     |
| BÉHAL, Membre de l'Institut,<br>G. O. *,  I. .... | Chimie organique.                      |
| PERROT, O. *,  I. ....                            | Histoire naturelle des<br>Médicaments. |
| COUTIÈRE, O. *,  I. ....                          | Zoologie.                              |
| LEBEAU, O. *,  I. ....                            | Pharmacie chimique.                    |
| GUERBET, *,  I. ....                              | Toxicologie.                           |
| BOUGAULT, *,  I. ....                             | Chimie analytique.                     |
| GORIS, *,  I. ....                                | Pharmacie galénique.                   |
| GUÉRIN, *,  I. ....                               | Botanique générale.                    |
| TASSILLY, *,  I. ....                             | Physique.                              |
| DAMIENS, *,  I. ....                              | Chimie minérale.                       |
| HÉRISSEY, O. *,  I. ....                          | Chimie biologique.                     |
| SOMMELET, *,  I. ....                             | Hydrologie et Hygiène.                 |

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, \*,  I, GRIMBERT, \*,  I et  
 DELÉPINE, O. \*,  I.

## CHARGÉS DE COURS

|                                                                                                                  |                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| MM. MARC HONNORAT, *,  I. .... | Législation et Déontologie pharmaceutiques. |
| LUTZ, *,  I. ....             | Cryptogamie.                                |
| LAUNOY, O. *,  I. ....        | Pharmacodynamie.                            |
| FABRE,  I. ....               | Minéralogie.                                |

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                                                                                                      |                                                                                                 |                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MM. LUTZ, *,  I   | MM. PICON  I | MM. BACH,  I. |
| LAUNOY, O. *,  I. | FABRE  I.    | BEDEL,  A.    |
| DELABY *,  I.     | MASCRÉ.  I.  | RÉGNIER,  A.  |
|                                                                                                      | FLEURY,  I.  |                                                                                                  |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL,  A., *agrégé*, chargé des  
 T. P. de 1<sup>re</sup> année. .... Chimie générale.  
 FABRE,  I, et RÉGNIER,  A.,  
*agrégés*, chargés des travaux de Chimie analytique.  
 SOUÈGES,  I. .... Micrographie  
 LEROUX  I. .... Physique.  
 DEVAL,  I. .... Microbiologie.  
 DELABY, \*,  I, PICON,  I, et  
 FLEURY,  I. *agrégés*, chargés des Travaux généraux de 4<sup>e</sup> année.  
*Bibliothécaire en Chef* : M. BEAULIEUX,  I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUGAULT,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.  
PHARMACIEN-CHEF DE L'HÔPITAL DE LA CHARITÉ,  
CHEVALIER DE LA LÉSION D'HONNEUR.

*Hommage de respect et de reconnaissance.*



A MONSIEUR LE PROFESSEUR BRIDEL,  
PROFESSEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,  
PHARMACIEN CHEF DE L'HÔPITAL LARIBOSIÈRE,  
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

*Hommage de respect et de reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A MA MÈRE



## INTRODUCTION.

---

En 1911, MM. BOURQUELÔT et BRIDEL ont constaté que le gentiopicroside est hydrolysé par l'émulsine dans l'alcool éthylique même à 95° [2] et que cette hydrolyse se fait dans les alcools forts par simple contact, l'émulsine étant insoluble dans les alcools d'un titre égal ou supérieur à 60°.

L'année suivante, ils ont montré, de même, que l'émulsine hydrolyse le salicoside dans l'alcool éthylique [3] et le gentiopicroside dans l'alcool méthylique [6], dans l'acétone et dans l'éther acétique [4].

S'appuyant sur les résultats obtenus au cours de l'hydrolyse du salicoside par l'émulsine, ces deux auteurs ont essayé de reproduire ce glucoside, en traitant ses composants (glucose et saligénol) en milieu alcoolique par le même ferment [5].

Ils n'ont pas obtenu le salicoside, mais ils ont établi que, dans ce milieu, l'émulsine possède des propriétés synthétisantes remarquables ; et, se basant sur ces propriétés, ils ont donné une méthode générale de synthèse biochimique des glucosides d'alcools.

L'on avait déjà obtenu, il y a une vingtaine d'années, par voie purement chimique, deux glucosides d'alcools : le méthylglucoside et l'éthylglucoside.

Le procédé général de préparation de ces deux glucosides dû à E. FISCHER [22] consiste à traiter à froid du glucose par l'alcool saturé de gaz chlorhydrique ;

ou, à 100°, du glucose par l'alcool renfermant 0 g,25 p. 100 de HCl.

Mais par cette méthode, on obtient toujours un mélange de deux stéréoisomères : l'un, qu'on a appelé  $\alpha$ , est dextrogyre et hydrolysé par la glucosidase  $\alpha$  (enzyme de la levure basse desséchée) ; l'autre  $\beta$ , est lévogyre et hydrolysé par l'émulsine. L'avantage de l'action de l'émulsine est que l'on n'obtient qu'un seul stéréoisomère, le stéréoisomère qu'elle peut hydrolyser en solution aqueuse.

Grâce à cette méthode, MM. BOURQUELOT et BRIDEL ont obtenu à l'état pur et cristallisé un certain nombre de glucosides d'alcools.

|                                                                        |                              |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Le méthylglucoside $\beta$ (10).....                                   | $\alpha_D = - 32^{\circ},50$ |
| L'éthylglucoside $\beta$ (10).....                                     | $\alpha_D = - 35^{\circ},80$ |
| Le propylglucoside $\beta$ (10).....                                   | $\alpha_D = - 38^{\circ},68$ |
| Le butylglucoside $\beta$ (11).....                                    | $\alpha_D = - 36^{\circ},54$ |
| L'isobutylglucoside $\beta$ (11).....                                  | $\alpha = - 39^{\circ},18$   |
| L'allylglucoside $\beta$ (11).....                                     | $\alpha_D = - 42^{\circ},18$ |
| L'isopropylglucoside $\beta$ (9).....                                  | $\alpha_D = - 39^{\circ},10$ |
| L'isoamylglucoside $\beta$ (9).....                                    | $\alpha_D = - 36^{\circ},40$ |
| Le benzylglucoside $\beta$ (8).....                                    | $\alpha_D = - 53^{\circ},69$ |
| Le phényléthylglucoside $\beta$ (12)...                                | $\alpha_D = - 29^{\circ},80$ |
| Le cinnamylglucoside $\beta$ (12).....                                 | $\alpha_D = - 46^{\circ},46$ |
| Le géranylglucoside $\beta$ (14).....                                  | $\alpha_D = - 25^{\circ},49$ |
| Le glucoside $\beta$ du glycérol (17)...                               | $\alpha_D = - 27^{\circ},25$ |
| Lemonoglucoside $\beta$ du glycol (16)...                              | $\alpha_D = - 30^{\circ},55$ |
| Le diglucoside $\beta$ du glycol (18)...                               | $\alpha = - 32^{\circ},65$   |
| Le monoglucoside $\beta$ du glycol<br>propylénique ordinaire (15)..... | $\alpha_D = - 30^{\circ},32$ |
| L' $\alpha$ naphthylglucoside $\beta$ (19) .....                       | $\alpha_D = - 71^{\circ},02$ |

Il y avait intérêt à déterminer, pour chacun de ces glucosides les conditions expérimentales les plus favorables pour les obtenir en grande quantité.

C'est ainsi que MM. VERDON et COIRRE se sont attachés à préparer dans les meilleures conditions possibles le méthylglucoside  $\beta$  et l'éthylglucoside  $\beta$ .

M. VERDON [23] a étudié tout d'abord l'action synthétisante de l'émulsine dans les alcools méthyliques de différents titres.

Il s'est ensuite attaché à étudier l'influence des variations de la quantité d'émulsine, des variations de température, des diverses proportions de glucose. Il s'est également préoccupé de savoir si certains composés (phénol ordinaire, acide chlorhydrique) avaient une influence nocive ou favorable sur la synthèse, ou si cette synthèse pouvait s'effectuer dans un liquide neutre, étranger à la réaction, tel que l'acétone. Ces essais méthodiques lui ont permis de donner des conclusions précises. C'est dans l'alcool méthylique à 70 p. 100 en poids, renfermant 30 p. 100 de glucose avec 0,60 p. 100 d'émulsine et à la température ordinaire que l'on obtient le meilleur rendement en méthylglucoside  $\beta$ . La réaction se fait très vite au début et ralentit au bout d'un mois. Pratiquement, il n'y a pas d'intérêt à attendre la fin de la réaction pour retirer le méthylglucoside  $\beta$ .

M. COIRRE [24] s'est attaché à préparer de façon méthodique l'éthylglucoside  $\beta$  : deuxième terme d'une série dont le méthylglucoside est le premier terme. Il a obtenu avec l'alcool éthylique des résultats à peu près comparables à ceux qu'avait obtenus M. VERDON. L'émulsine mise en présence d'une solution de glucose dans des alcools éthyliques de différents titres provoque une réaction synthétisante entre les deux corps en présence. La proportion d'éthylglucoside formé est constante pour un alcool de titre donné. Elle augmente avec le titre alcoolique. La quantité de ferment mise en œuvre n'influe que sur la vitesse de la réaction et non pas sur

sa limite. Dans un liquide neutre, tel que l'acétone, la synthèse s'effectue normalement : la limite de la réaction n'étant influencée que par les quantités d'eau et d'alcool contenues dans les mélanges.

Pour l'éthylglucoside  $\beta$ , toutefois, contrairement à ce qui a lieu pour le méthylglucoside  $\beta$ , une température légèrement élevée ( $30^\circ$ ) favorise la rapidité de la synthèse.

Suivant les conseils de Monsieur le Professeur BRIDEL, mes recherches ont porté sur l'action synthétisante de l'émulsine, sur le glucose en solution dans l'alcool allylique.

Afin de pouvoir comparer tous les résultats obtenus, je me suis toujours servi de matières premières identiques.

Le glucose utilisé est le « glucose pur du commerce » dont on a vérifié le pouvoir rotatoire. En solution aqueuse ce pouvoir rotatoire est de  $+ 52^\circ,87$ .

$$(\alpha = + 2^\circ 6' \quad c = 50 \quad l = 2 \quad p = 0 \text{ g.},993)$$

Le pouvoir rotatoire de ce glucose a été également déterminé dans des alcools allyliques de différents titres.

$$1) \quad \text{Alcool allylique à 30 p. 100} \quad \alpha_D = + 52^\circ,35 \\ (\alpha = + 4^\circ 8' \quad c = 25 \quad l = 2 \quad p = 0 \text{ g.},9869)$$

$$2) \quad \text{Alcool allylique à 60 p. 100} \quad \alpha_D = + 53^\circ,71 \\ (\alpha = + 4^\circ 18' \quad c = 50 \quad l = 2 \quad p = 2 \text{ g.},002)$$

$$3) \quad \text{Alcool allylique à 90 p. 100} \quad \alpha_D = + 52^\circ,47 \\ (\alpha = + 1^\circ 6' \quad c = 50 \quad l = 2 \quad p = 0 \text{ g.},5241)$$

Le pouvoir rotatoire du glucose dans les alcools allyliques de différents titres ne varie pas sensiblement au fur à mesure que le titre de l'alcool s'élève, contrairement à ce qui a lieu pour les solutions de glucose

dans l'alcool méthylique [23] et dans l'alcool éthylique [21].

On a préparé une série de solutions renfermant 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 p. 100 d'alcool allylique pur, anhydre. On a dissous, dans ces alcools allyliques de différents titres, un gramme de glucose pur, anhydre pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool. Les solutions ont été faites à chaud, quand cela était nécessaire, et en complétant après refroidissement, à un volume déterminé avec de l'alcool au titre voulu. Dans les liquides ainsi préparés, on a regardé la déviation et on a dosé le sucre réducteur. Ces dosages ont été effectués selon la méthode de M. G. BERTRAND [1]. Les résultats trouvés sont consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU I.

| Titre de l'alcool<br>p. 100 | Déviation<br>polarimétrique | Sucre réducteur<br>p. 100 en g. |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 10                          | + 1°10'                     | 1,027                           |
| 20                          | + 1°12'                     | 1,024                           |
| 30                          | + 1°10'                     | 0,995                           |
| 40                          | + 1°10'                     | 0,990                           |
| 50                          | + 1°10'                     | 0,991                           |
| 60                          | + 1°12'                     | 1,003                           |
| 70                          | + 1°10'                     | 0,993                           |
| 80                          | + 1°10'                     | 1,000                           |
| 90                          | + 1°12'                     | 1,036                           |

On a préparé une quantité suffisante de chacun de ces liquides de façon à employer les mêmes solutions dans tous les essais effectués.

Il a fallu préparer également, une quantité d'émulsion (100 g. environ) suffisante pour toutes les expériences à envisager.

On a suivi le procédé indiqué par M. BRIDEL et Mlle DESMAREST [20], en partant de tourteau d'amandes amères. Ce tourteau a été lixivié par de l'alcool à 70°, à raison de trois litres d'alcool par kg. de poudre. Cette lixiviation a pour but de séparer l'amygdaloside et le saccharose contenus dans le tourteau. La colature a été mise de côté pour en extraire le glucoside dissous.

Le résidu laissé dans le percolateur renferme l'émulsine. On l'a passé à la presse, séché pendant 24 heures à l'étuve à 37° : le résidu une fois sec a été grossièrement broyé, mis à macérer dans quatre fois son poids d'eau distillée toluénée pendant 48 heures. Au bout de ce temps, on décante le liquide aqueux. Le tourteau est passé à la presse. Dans les liqueurs réunies, on précipite la caséine par addition d'acide acétique dilué au dixième. Après filtration, l'émulsine est précipitée par deux volumes et demi d'alcool à 85°. Le ferment est recueilli à la supercentrifugeuse, lavé à l'alcool à 95°, puis à l'éther. On achève la dessiccation dans le vide sulfurique pendant 48 heures. L'émulsine obtenue est pulvérisée aussi finement que possible, bien mélangée, enfermée dans un flacon bien sec. Sa déviation en solution aqueuse était de  $-12'$  pour une concentration de 0 g.,40 p. 100. Le rendement a été d'environ 16 g. de produit sec par kg. de tourteau épuisé à l'alcool. On a eu ainsi une quantité de produit fermentaire suffisante pour réaliser toutes les expériences qui vont suivre. De cette façon les résultats sont comparables entre eux. L'émulsine étant soluble dans les alcools faibles, on a déterminé la déviation polarimétrique des solutions d'émulsine à 0 g.,20 et 0 g.,60 p. 100 dans les alcools de 10 p. 100 à 50 p. 100. La déviation est faible. Elle est de  $-2'$  pour les solutions à 0,20 p. 100 et de  $-4'$  pour les solutions à 0,60 p. 100.

Ce travail a été divisé de la façon suivante :

Dans un Premier Chapitre, j'ai étudié l'action synthétisante de l'émulsine dans les alcools allyliques de différents titres.

Dans le Chapitre II, est étudiée l'influence des variations de proportions d'émulsine.

Puis viennent successivement, l'étude de l'influence des variations de température (Chapitre III), l'influence des variations de proportions de glucose (Chapitre IV) : nous avons étudié tout d'abord l'influence de quantités croissantes de glucose dissous sur la rapidité de la synthèse et sur la limite atteinte. Ensuite, on s'est attaché à étudier l'influence que peut avoir un excès de glucose non dissous sur la marche de la synthèse.

En tenant compte des résultats obtenus, on a déterminé les conditions expérimentales les meilleures pour préparer l'allylglucoside  $\beta$ . Ces conditions sont énoncées au Chapitre V.

Un dernier Chapitre est réservé aux conclusions.

C'est dans le laboratoire de Monsieur le Professeur BRIDEL, et sur ses indications que j'ai entrepris ce travail. C'est grâce aux conseils éclairés et aux encouragements de ce Maître bienveillant que j'ai pu mener à bien ce travail, effectué sous sa direction et auquel il s'est toujours intéressé. Qu'il trouve ici, avec l'expression de mon admiration, celle de mon entière reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur BOUGAULT d'avoir accepté la présidence de cette thèse. Je lui suis très reconnaissante des encouragements qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je tiens à assurer de ma gratitude, Madame MISCOPEIN, ex-assistante du laboratoire de Physique végétale, pour la patience jamais lassée, avec laquelle elle m'a guidé dans mes travaux.

A mon excellent camarade, RABATÉ, sous-directeur du laboratoire de Physique végétale, j'adresse ici, pour les judicieux conseils qu'il n'a cessé de me donner, mes plus sincères remerciements,

---

## CHAPITRE PREMIER.

### Etude de l'action synthétisante de l'émulsine dans les alcools allyliques de différents titres.

A 100 cm<sup>3</sup> de chacune des solutions alcooliques dont la préparation vient d'être indiquée précédemment, on a ajouté 0 g.,40 d'émulsine et on a abandonné les liqueurs à la température du laboratoire (15 à 20°) en agitant de temps en temps.

Les changements optiques ont été observés tous les cinq jours, et on a dosé le sucre réducteur quand la réaction a paru terminée, c'est-à-dire, après deux lectures identiques faites à cinq jours d'intervalle.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les résultats.

TABLEAU II.

| Titre<br>de l'alcool<br>p. 100 | Rotation<br>à l'arrêt | Sucre réducteur<br>p. 100<br>à l'arrêt | Glucose<br>combiné<br>p. 100 | Durée<br>de la réaction |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 10                             | +32'                  | 0 g.,971                               | 5,45                         | 1 à 5 jours             |
| 20                             | +30'                  | 0 g.,906                               | 11,52                        | 5 à 10 —                |
| 30                             | +30'                  | 0 g.,850                               | 14,57                        | 5 à 10 —                |
| 40                             | +26'                  | 0 g.,786                               | 20,60                        | 5 à 10 —                |
| 50                             | +24'                  | 0 g.,738                               | 25,52                        | 10 à 15 —               |
| 60                             | +18'                  | 0 g.,683                               | 31,90                        | 15 à 20 —               |
| 70                             | + 6'                  | 0 g.,614                               | 38,46                        | 15 à 20 —               |
| 80                             | — 6'                  | 0 g.,433                               | 56,64                        | 15 à 20 —               |
| 90                             | —30'                  | 0 g.,310                               | 70,07                        | 15 à 20 —               |

Il ressort de ce tableau que, dans tous les alcools, sous l'influence de l'émulsine, une certaine quantité de glucose a disparu. Il s'est donc fait une synthèse. Mais cette synthèse atteint un certain équilibre qui varie avec la concentration en alcool.

On constate que :

1° Plus le titre alcoolique est élevé, plus la durée de la réaction est longue. Il a fallu quinze à vingt jours pour arriver à la fin de la réaction dans l'alcool à 90 p. 100. Au bout de cinq jours la réaction était terminée dans l'alcool à 10 p. 100.

2° Plus le titre alcoolique est élevé, plus la quantité de glucose combiné est grande. Dans l'alcool à 90 p. 100 l'état d'équilibre fut atteint quand 70,07 p. 100 du glucose furent combinés. Il ne s'en est combiné que 5,45 p. 100 dans l'alcool à 10 p. 100.

Si maintenant on examine les résultats dans leur ensemble, on voit de façon très nette, que les proportions de glucose non combiné vont en diminuant au fur à mesure que le titre alcoolique s'élève. C'est ce qu'on a pu représenter par la courbe ci-dessous qui figure la loi de croissance du glucose combiné dans les alcools de titre de plus en plus élevé.

Cette courbe a été tracée en prenant comme abscisses les quantités de glucose combiné, et comme ordonnées les titres alcooliques, en centièmes et en poids des alcools employés. Le point O représente de l'eau pure tenant en solution un gramme de glucose pour cent. Cette courbe montre que la quantité de glucose combiné croît au fur et à mesure que le titre alcoolique s'élève. C'est la courbe des synthèses. Elle s'élève rapidement jusqu'à l'alcool à 70 p. 100. Pour cet alcool là, la courbe présente une légère inflexion, puis elle repart en ligne droite, jusqu'à l'alcool à 90 p. 100. Malgré cette légère

irrégularité de la courbe, son allure générale indique que plus le titre alcoolique est élevé, plus il se combine de glucose. Ce résultat est conforme à ceux qu'ont obtenus M. VERDON avec l'alcool méthylique [23] et M. COIRRE avec l'alcool éthylique [21].

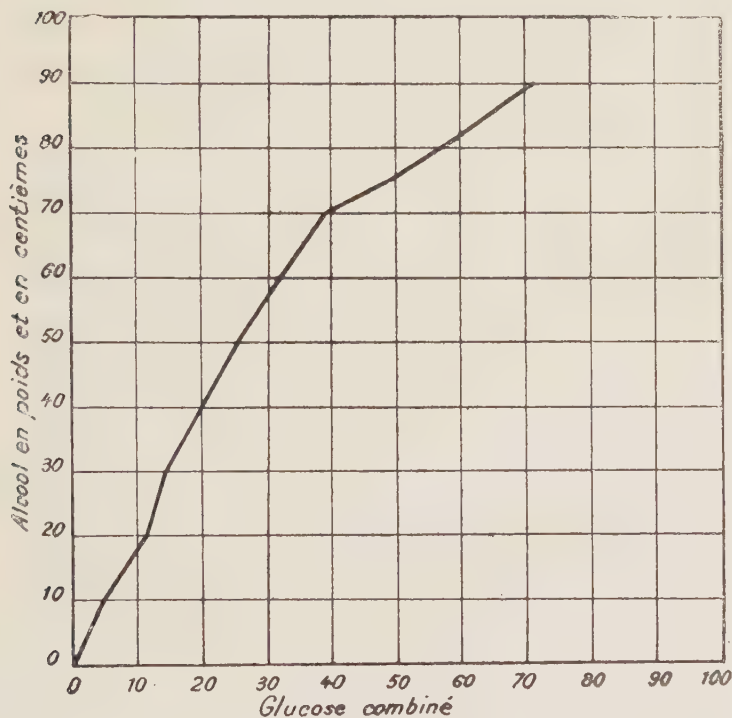


FIG. 1. — Action synthétisante de l'émulsine sur le glucose en solution dans les alcools allyliques de différents titres.



## CHAPITRE II.

---

### Variation des proportions d'émulsine.

---

L'état d'équilibre entre le glucose initial et le glucoside formé est fonction du titre de l'alcool employé. Nous allons vérifier si cet état d'équilibre varie avec la quantité d'émulsine mise en œuvre.

On a opéré sur des alcools de titres différents (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 p. 100) renfermant en solution 1 g. de glucose pur, anhydre pour 100 cm<sup>3</sup> de liquide. Dans chaque alcool on a fait trois essais avec 0,20, 0,40, 0,60 p. 100 d'émulsine. Soit en tout, 27 essais, que l'on a abandonnés à la température du laboratoire en agitant de temps en temps. On a examiné la déviation au polarimètre tous les cinq jours jusqu'à arrêt de la réaction constaté par deux lectures identiques, faites à cinq jours d'intervalle. On a alors dosé le sucre réducteur.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III.

Ce Tableau nous montre que l'accroissement de la quantité d'émulsine accroît la vitesse de la réaction. Cet accroissement de la vitesse est surtout sensible dans les alcools forts. Dans l'alcool à 90 p. 100, il faut quarante jours pour arriver à la fin de la réaction avec 0 g., 20 p. 100 d'émulsine. Avec 0,60 p. 100, en une quinzaine de jours tout est terminé.

**TABEAU III.**

| Titre de<br>l'alcool<br>p. 100 | Rotation<br>à l'arrêt | Sucreréducteur<br>à l'arrêt | Glucose<br>combiné<br>p. 100 | Durée<br>de la réaction |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Emulsine (0,20 p. 100).        |                       |                             |                              |                         |
| 10                             | +48'                  | 0 g., 985                   | 4,09                         | 1 à 5 jours             |
| 20                             | +40'                  | 0 g., 939                   | 8,30                         | 5 à 10 —                |
| 30                             | +36'                  | 0 g., 851                   | 14,47                        | 10 à 15 —               |
| 40                             | +28'                  | 0 g., 783                   | 20,90                        | 10 à 15 —               |
| 50                             | +28'                  | 0 g., 783                   | 20,98                        | 15 à 20 —               |
| 60                             | +18'                  | 0 g., 717                   | 28,51                        | 15 à 20 —               |
| 70                             | + 6'                  | 0 g., 609                   | 38,67                        | 25 à 30 —               |
| 80                             | — 6'                  | 0 g., 501                   | 49,90                        | 25 à 30 —               |
| 90                             | —26'                  | 0 g., 340                   | 67,18                        | 40 —                    |
| Emulsine (0,40 p. 100).        |                       |                             |                              |                         |
| 10                             | +32'                  | 0 g., 971                   | 5,45                         | 1 à 5 jours             |
| 20                             | +30'                  | 0 g., 906                   | 11,52                        | 5 à 10 —                |
| 30                             | +30'                  | 0 g., 850                   | 14,57                        | 5 à 10 —                |
| 40                             | +26'                  | 0 g., 786                   | 20,60                        | 5 à 10 —                |
| 50                             | +24'                  | 0 g., 738                   | 25,52                        | 10 à 15 —               |
| 60                             | +18'                  | 0 g., 683                   | 31,90                        | 15 à 20 —               |
| 70                             | + 6'                  | 0 g., 611                   | 38,46                        | 15 à 20 —               |
| 80                             | — 6'                  | 0 g., 433                   | 56,64                        | 15 à 20 —               |
| 90                             | —30'                  | 0 g., 310                   | 70,07                        | 15 à 20 —               |
| Emulsine (0,60 p. 100).        |                       |                             |                              |                         |
| 10                             | +30'                  | 0 g., 946                   | 6,91                         | 1 à 5 jours             |
| 20                             | +26'                  | 0 g., 856                   | 16,40                        | 1 à 5 —                 |
| 30                             | +26'                  | 0 g., 833                   | 18,65                        | 5 à 10 —                |
| 40                             | +24'                  | 0 g., 768                   | 22,42                        | 5 à 10 —                |
| 50                             | +20'                  | 0 g., 748                   | 24,52                        | 10 à 15 —               |
| 60                             | +20'                  | 0 g., 702                   | 30,00                        | 10 à 15 —               |
| 70                             | + 8'                  | 0 g., 612                   | 38,36                        | 10 à 15 —               |
| 80                             | — 6'                  | 0 g., 486                   | 51,32                        | 10 à 15 —               |
| 90                             | —26'                  | 0 g., 330                   | 68,14                        | 10 à 15 —               |

La proportion d'émulsine semble être sans influence sur la limite de l'action fermentaire, exception faite toutefois pour les essais effectués dans l'alcool à 10, 20, 30 p. 100. Si l'on envisage, par exemple, les essais effectués dans l'alcool à 70 p. 100, on voit que les trois solutions, au moment où s'est arrêtée la réaction, accusaient sensiblement la même rotation ( $+ 6' + 6' + 8'$ ) et renfermaient sensiblement la même quantité de glucose combiné (38,67 p. 100 ; 38,46 p. 100 ; 38,36 p. 100).

En ce qui concerne les essais à 0 g., 20 d'émulsine, la réaction s'est arrêtée pour les alcools à 10, 20, 30 p. 100 en un point où l'équilibre indiqué par les deux autres Tableaux n'était pas atteint. Comme pour les alcools de titre supérieur, l'équilibre a été le même qu'avec 0,40 ou 0,60 p. 100 d'émulsine, il est permis de se demander si l'alcool allylique à 10, 20, 30 p. 100 ne présente pas une nocivité particulière pour l'émulsine. Pour s'en assurer, on a mesuré l'activité d'une émulsine laissée longtemps en contact avec de l'alcool allylique à différents titres.

On a versé, dans cinq flacons renfermant chacun 0,20 d'émulsine 50 cm<sup>3</sup> d'alcool allylique à 10, 20, 30, 40, 50 p. 100 et dans quatre autres flacons contenant aussi 0,20 d'émulsine, 100 cm<sup>3</sup> d'alcool allylique à 60, 70, 80, 90 p. 100. Ces solutions ont été laissées un mois à la température ordinaire. Au bout de ce laps de temps, les alcools à 10, 20, 30, 40, 50 p. 100 ont été additionnés de 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de méthylglucoside  $\beta$  à 2 p. 100 dans l'alcool correspondant de façon à avoir 1 g. de méthylglucoside dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à un titre donné. D'autre part, on a recueilli séparément l'émulsine ayant séjourné dans les alcools à 60, 70, 80, 90 p. 100. Cette émulsine a été séchée dans le vide sulfurique et introduite dans quatre flacons renfermant 100 cm<sup>3</sup> de méthylglucoside  $\beta$  à 1 p. 100 en solution aqueuse.

Les solutions ainsi préparées furent examinées comparativement avec des témoins. Ceux-ci étaient constitués : pour l'émulsine ayant séjourné dans les alcools à 10, 20, 30, 40, 50 p. 100 par une solution à 1 p. 100 de méthylglucoside  $\beta$  dans chacun de ces alcools, et 0,20 p. 100 d'émulsine ; et, pour l'émulsine ayant séjourné dans les alcools à 60, 70, 80, 90 p. 100 par une solution aqueuse de méthylglucoside  $\beta$  à 1 p. 100 et 0,20 p. 100 d'émulsine.

Si l'émulsine n'a pas été altérée par son séjour dans l'alcool, les déviations doivent être identiques pour les liquides en expérience et pour les témoins. Si, au contraire, l'activité de l'émulsine a été diminuée, les lectures polarimétriques seront différentes.

**TABLEAU IV.**

| Titre<br>de l'alcool<br>p. 100 | Examen après 24 heures |                    | Examen après un mois |                    |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
|                                | émulsine<br>étudiée    | émulsine<br>témoin | émulsine<br>étudiée  | émulsine<br>témoin |
| 10                             | —16'                   | —18'               | +40'                 | +44'               |
| 20                             | —30'                   | —28'               | +32'                 | +32'               |
| 30                             | —28'                   | —30'               | —20'                 | +28'               |
| 40                             | —40'                   | —38'               | —36'                 | —10'               |
| 50                             | —38'                   | —38'               | —30'                 | —2'                |
|                                | —34'                   |                    | +12'                 |                    |
| 60                             |                        |                    |                      |                    |
| 70                             | —32'                   | —18'               | +40'                 | +50'               |
| 80                             | —20'                   |                    | +38'                 |                    |
| 90                             | —24'                   |                    | +46'                 |                    |

Il résulte de ce Tableau que l'émulsine n'est pas altérée même après un contact d'un mois, dans l'alcool à 10 et 20 p. 100, puisque les rotations sont sensiblement les mêmes. Elle l'est au contraire très fortement dans les alcools à 30, 40, 50 p. 100, les rotations étant

fort différentes dans les témoins et dans les liquides essayés + 28' et — 20' dans l'alcool à 30 p. 100 ; — 10' et — 36' dans l'alcool à 40 p. 100 ; — 2' et — 30' dans l'alcool à 50 p. 100.

Remarquons également que l'émulsine témoin a agi moins fortement dans l'alcool à 40 p. 100 que dans l'alcool à 50 p. 100, ce qui indique une plus forte nocivité du premier. Dans les alcools forts l'altération est moindre et ne s'observe nettement qu'au début de la réaction.

Puisque l'émulsine n'est pas détruite par un séjour d'un mois dans les alcools à 10 p. 100 et à 20 p. 100, on ne peut expliquer de cette façon la différence observée avec des quantités variables de ce produit fermentaire et je n'ai pu trouver une explication plausible de cette anomalie.

En résumé, si l'on excepte ce fait, on peut dire que l'accroissement de la quantité d'émulsine n'a pas d'influence sur la limite de la réaction, mais qu'elle accroit la vitesse de celle-ci.

---



## CHAPITRE III.

---

### Variations de la température.

---

On a étudié jusqu'ici la combinaison du glucose et de l'alcool allylique à la température ordinaire. Etudions maintenant l'influence de la température sur des solutions renfermant, pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool allylique à des titres croissants, 1 g. de glucose et 0 g.,40 d'émulsine. On a opéré simultanément sur deux séries identiques de solutions : les unes ont été mises à l'étuve à 30°, les autres à l'étuve à 50°. Les solutions ont été agitées de temps en temps, examinées au polarimètre tous les cinq jours, jusqu'à arrêt de la réaction, constaté par deux lectures identiques faites à cinq jours d'intervalle. A ce moment, on a dosé le sucre réducteur.

Examinons successivement les résultats obtenus à 30° et à 50°. A + 30°, on voit que la combinaison du glucose est très faible dans les alcools de 10 à 60 p. 100, puisqu'elle porte sur 5 p. 100 environ de glucose. Cette proportion s'élève brusquement à 24,26 p. 100 dans l'alcool à 70 p. 100, 50 p. 100 dans l'alcool à 80 p. 100 et 65,34 p. 100 dans l'alcool à 90 p. 100.

A 50°, les proportions de glucose combiné sont également très faibles dans les alcools de 10 à 60 p. 100 et même dans l'alcool à 70 p. 100 où il ne se combine que

8,55 p. 100 de glucose. L'action nocive de la température se fait encore nettement sentir dans l'alcool à 80 p. 100 dans lequel il se combine 25,20 p. 100 de glucose à 50° ; 50 3 p. 100 à 30° et 56,64 p. 100 à la température ordinaire. Par contre, dans l'alcool à 90 p. 100, la température n'a plus d'action nocive, puisqu'il se combine 71,82 p. 100 de glucose à 50° et 70,07 p. 100 à la température ordinaire. En outre, dans cet alcool, la température agit sur la vitesse de la réaction, l'équilibre étant atteint, en 10 jours à + 50° et en 15 à 20 jours à la température ordinaire.

**TABLEAU. V.**

| Titre<br>de l'alcool<br>p. 100 | + 30°              |                          |                           |                         |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                                | Rotation<br>finale | Sucre réducteur<br>final | Glucose<br>combiné p. 100 | Durée<br>de la réaction |
| 10                             | +40'               | 0 g., 981                | 4,41                      | 10 jours                |
| 20                             | +40'               | 0 g., 863                | 6,25                      | 10 —                    |
| 30                             | +48'               | 0 g., 984                | 5,01                      | 5 —                     |
| 40                             | +50'               | 0 g., 998                | 2,44                      | 5 —                     |
| 50                             | +56'               | 0 g., 992                | 3,40                      | 5 —                     |
| 60                             | +58'               | 0 g., 961                | 5,32                      | 5 —                     |
| 70                             | +32'               | 0 g., 762                | 24,26                     | 10 —                    |
| 80                             | — 2'               | 0 g., 497                | 50,30                     | 10 —                    |
| 90                             | —16'               | 0 g., 353                | 65,34                     | 10 à 15 —               |
| + 50°                          |                    |                          |                           |                         |
| 10                             | +42'               | 0 g., 993                | 3,31                      | 5 jours                 |
| 20                             | +44'               | 0 g., 966                | 5,66                      | 5 —                     |
| 30                             | +50'               | 0 g., 998                | 3,66                      | 5 —                     |
| 40                             | +56'               | 1 g., 001                | 2,15                      | 5 —                     |
| 50                             | +54'               | 1 g., 001                | 2,53                      | 5 —                     |
| 60                             | +56'               | 0 g., 967                | 4,72                      | 5 —                     |
| 70                             | +46'               | 0 g., 908                | 8,55                      | 5 —                     |
| 80                             | +30'               | 0 g., 748                | 25,20                     | 5 à 10 —                |
| 90                             | —20'               | 0 g., 286                | 71,82                     | 10 —                    |

Ces résultats doivent être dus à l'action nocive des alcools allyliques sur l'émulsine ; cette action se faisant plus sentir dans les alcools dilués que dans les alcools concentrés comme MM. BOURQUELOT et BRIDEL l'ont déjà remarqué avec l'alcool éthylique [43]. Pour s'assurer qu'il en est bien ainsi, on a recueilli l'émulsine employée dans les alcools à 30, 40, 50, 60 p. 100 à la température de 30° et de 50°. Cette émulsine a été lavée à l'alcool et séchée dans le vide sulfurique. On l'a fait agir sur une solution aqueuse de méthylglucoside  $\beta$  à 1 p. 100 qui indiquait au polarimètre une déviation de  $-36'$ .

Il n'y a pas eu d'action hydrolysante avec toutes ces émulsines ; au bout de trois jours, la solution renfermant l'émulsine témoin indiquait une déviation de  $+30'$  tandis que la déviation des solutions contenant les émulsines étudiées oscillait entre  $-34'$  et  $-36'$ . Les alcools à 30, 40, 50, 60 p. 100 avaient donc détruit l'émulsine à la température de 30° et de 50°.

Ces résultats nous ont conduit à étudier systématiquement la température de destruction de l'émulsine dans les alcools allyliques de différents titres. Ces expériences ont été faites avec de l'alcool à 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 p. 100 en poids. On a fait macérer pendant deux jours à la température du laboratoire, en agitant de temps en temps, deux grammes d'émulsine provenant de tourteau d'amandes, dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée toluénée. On a filtré de façon à avoir une solution limpide. C'est de cette solution qu'on s'est servi dans les essais. Toutefois, pour les liquides de titre alcoolique 80 et 90 p. 100, on s'est servi d'un macéré d'émulsine à 4 p. 100 préparé dans les mêmes conditions. Ces macérés ont été additionnés d'eau distillée et d'alcool allylique anhydre en proportions convenables de façon à obtenir des liquides alcooliques dont le titre allait de 10 p. 100 à 90 p. 100 en alcool. Le Tableau suivant mon-

tre les quantités de chacun des liquides qu'il a fallu employer pour y parvenir.

TABLEAU VI.

| Titre<br>de l'alcool<br>p. 100 | Alcool anhydre<br>en g. p. 100 | Macéré<br>d'émulsine<br>à 2 p.100 (cm <sup>3</sup> ) | Macéré<br>d'émulsine<br>à 4 p.100 (cm <sup>3</sup> ) | Eau distillée<br>en cm <sup>3</sup> |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 10                             | 10                             | 10                                                   | »                                                    | 80                                  |
| 20                             | 20                             | 10                                                   | »                                                    | 70                                  |
| 30                             | 30                             | 10                                                   | »                                                    | 60                                  |
| 40                             | 40                             | 10                                                   | »                                                    | 50                                  |
| 50                             | 50                             | 10                                                   | »                                                    | 40                                  |
| 60                             | 60                             | 10                                                   | »                                                    | 30                                  |
| 70                             | 70                             | 10                                                   | »                                                    | 20                                  |
| 80                             | 80                             | »                                                    | 5                                                    | 15                                  |
| 90                             | 90                             | »                                                    | 5                                                    | 5                                   |

Dans chaque cas, on a donc une solution d'émulsine à 0,20 p. 100.

On a ajouté l'eau à la solution d'émulsine. Après agitation, l'alcool a été ajouté. De cette façon, l'émulsine ne s'est jamais trouvée en présence d'un liquide alcoolique de titre supérieur à celui qu'on voulait obtenir.

La solution dans l'alcool à 10 p. 100 est restée limpide. A partir de ce titre alcoolique, il s'est produit un louche d'autant plus accentué que l'alcool était plus concentré.

Chaque mélange, une fois préparé a été réparti dans 10 tubes à essais portant les numéros de 1 à 10 (10 cm<sup>3</sup> par tube). Tous ces tubes ont été fermés à l'aide d'un bouchon de liège, placés (sauf les numéros 1 gardés comme témoins) dans un panier métallique, en compagnie d'un tube contenant 10 cm<sup>3</sup> d'eau et un thermomètre.

tre, le panier métallique plongeait dans un récipient plein d'eau, placé lui-même dans l'eau d'un bain-marie.

Le bain-marie a été chauffé graduellement, de façon que la température du thermomètre plongé dans le tube témoin s'élève de  $1^{\circ}$  toutes les deux minutes. On a commencé à  $20^{\circ}$  et on a retiré les tubes à partir de  $30^{\circ}$  et dans l'ordre suivant : les numéros 2 à  $30^{\circ}$ , les numéros 3 à  $35^{\circ}$ , les numéros 4 à  $40^{\circ}$  et ainsi de suite jusqu'aux numéros 10 qui ont été sortis à  $70^{\circ}$ .

Après refroidissement, on a ajouté dans chaque tube ainsi que dans le numéro 1 qui n'a pas été chauffé  $10\text{ cm}^3$  d'une solution de salicoside à 2 p. 100. Après 24 heures, le contenu de tous les tubes a été examiné au polarimètre, sauf pour les alcools à 80 p. 100 et à 90 p. 100 dont l'examen a été reporté après 36 heures de façon à pouvoir mieux apprécier les différences, l'hydrolyse dans les alcools forts étant très fortement ralentie.

Dans l'alcool à 10 p. 100, la rotation du témoin étant de  $+30'$ , celle de tous les alcools chauffés jusqu'à  $55^{\circ}$  inclus était de  $+30'$ . A  $60^{\circ}$ , elle n'était plus que  $+22'$ . A  $65^{\circ}$  elle passait à  $-18'$ . A  $70^{\circ}$ , elle était de  $-1^{\circ}12'$  c'est à-dire qu'il n'y avait eu dans ce tube aucune action hydrolysante. Ainsi donc, dans l'alcool à 10 p. 100 l'émulsine a commencé à perdre son action entre  $55^{\circ}$  et  $60^{\circ}$ , pour être totalement détruite avant d'atteindre  $70^{\circ}$ .

Voici d'ailleurs les résultats obtenus ;

TABLEAU VII.

| Alcool à        | 10 p. 100 | 20 p. 100 | 30 p. 100 | 40 p. 100 | 50 p. 100 | 60 p. 100 | 70 p. 100 | 80 p. 100 | 90 p. 100 |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 (témoin) .... | + 30'     | + 20'     | + 18'     | + 4'      | + 6'      | — 12'     | — 24'     | + 4'      | — 44'     |
| 2 (30°) .....   | + 30'     | + 20'     | + 18'     | + 4'      | + 6'      | — 12'     | — 24'     | — 6'      | — 24'     |
| 3 (35°) .....   | + 30'     | + 20'     | + 10'     | — 6'      | — 6'      | — 18'     | — 32'     | — 6'      | — 24'     |
| 4 (40°) .....   | + 30'     | + 20'     | + 8'      | — 14'     | — 12'     | — 42'     | — 32'     | — 6'      | — 24'     |
| 5 (45°) .....   | + 30'     | + 18'     | — 24'     | — 36'     | — 36'     | — 1° 6'   | — 36'     | — 8'      | — 24'     |
| 6 (50°) .... .. | + 30'     | + 2'      | — 52'     | — 4° 6'   | — 4° 6'   | — 4° 12'  | — 58'     | — 30'     | — 24'     |
| 7 (55°) .....   | + 30'     | — 30'     | — 1° 12'  | — 4° 14'  | — 4° 12'  | — 1° 12'  | — 4° 12'  | — 4°      | — 42'     |
| 8 (60°) .....   | + 22'     | — 1° 14'  | — 1° 14'  | — 4° 14'  | — 4° 12'  | — 1° 12'  | — 4° 12'  | — 4° 10'  | — 4°      |
| 9 (65°) .... .. | — 18'     | — 1° 14'  | — 1° 12'  | — 4° 12'  | — 4° 12'  | — 4° 12'  | — 1° 12'  | — 4° 10'  | — 1° 12'  |
| 10 (70°) .....  | — 1° 12'  | — 4° 14'  | — 4° 14'  | — 4° 12'  | — 4° 12'  | — 4° 10'  | — 4° 10'  | — 4° 10'  | — 1° 12'  |

TABLEAU VIII.

| Titre<br>alcoolique<br>p. 100 | Diminution de l'activité | Destruction totale |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------|
| 10                            | entre 55° et 60°         | entre 65° et 70°   |
| 20                            | » 45° » 50°              | » 55° » 60°        |
| 30                            | » 35° » 40°              | » 50° » 55°        |
| 40                            | » 30° » 35°              | » 50° » 55°        |
| 50                            | » 30° » 35°              | » 50° » 55°        |
| 60                            | » 30° » 35°              | » 50° » 55°        |
| 70                            | » 30° » 35°              | » 50° » 55°        |
| 80                            | » 20° » 30°              | » 55° » 60°        |
| 90                            | » 20° » 30°              | » 60° » 65°        |

Il résulte de ce tableau que la diminution de l'activité de l'émulsine commence à une température d'autant plus basse que le titre de l'alcool est plus élevé : entre 55° et 60° pour l'alcool à 10 p. 100 ; entre 20° et 30° pour les alcools à 80 p. 100 et à 90 p. 100.

Mais il n'en est pas de même pour la destruction totale de l'activité qui se place entre 50° et 55° pour les alcools de titre moyen et entre 60° et 65° pour l'alcool à 90 p. 100. Des résultats analogues ont été indiqués par MM. BOURQUELOT et BRIDEL pour l'alcool éthylique [13] et par M. VERDON pour l'alcool méthylique [23]. Il est intéressant de constater que trois alcools différents ont, tous les trois, donné des résultats du même ordre.

La diminution de l'activité étant due à un commencement de destruction du ferment, il est donc prudent, dans les expériences de synthèse d'opérer à des températures inférieures à celle où commence cet affaiblissement, car on doit craindre qu'une diminution de l'activité constatée dans un laps de temps de deux minutes, n'aboutisse, quand l'expérience se prolonge à une destruction complète,

Il résulte de toutes ces expériences que l'émulsine résiste davantage aux alcools de titre élevé, peu riches en eau, qu'aux alcools de titre moyen où la quantité d'eau est assez considérable. Pour reconnaître si l'eau seule n'a pas une action nocive sur l'émulsine, nous avons fait les essais suivants. On a fait un macéré aqueux d'émulsine à 20 p. 100 en agitant continuellement sur un moulin à eau pendant 24 heures. Le macéré a été centrifugé. Une partie de cette solution à 20 p. 100 a été conservée telle quelle ; le reste a été dilué avec de l'eau de façon à avoir des solutions d'émulsine à 10 p. 100, 5 p. 100, 4 p. 100, 2 p. 100, 0,8 p. 100, 0,4 p. 100. Toutes ces liqueurs ont été mises huit jours à l'étuve à 30°. Après quoi on les a additionnées d'une solution aqueuse de salicoside à 2 p. 100 et d'eau distillée de façon à faire agir, pour un même volume total de liquide, les mêmes quantités d'émulsine sur les mêmes quantités de glucoside. Voici, indiquées dans ce Tableau, les proportions de liquide qu'il a fallu employer pour y parvenir.

TABLEAU IX.

|                                              |                                |            |                          |
|----------------------------------------------|--------------------------------|------------|--------------------------|
| 50 cm <sup>3</sup> de salicoside a 2 p.100 + | 1 cm <sup>3</sup> d'émulsine à | 20 p.100 + | 49 cm <sup>3</sup> d'eau |
| » » » » + 2 » »                              | 10 » + 48 » »                  |            |                          |
| » » » » + 4 » »                              | 5 » + 46 » »                   |            |                          |
| » » » » + 5 » »                              | 4 » + 45 » »                   |            |                          |
| » » » » + 10 » »                             | 2 » + 40 » »                   |            |                          |
| » » » » + 25 » »                             | 0,8 » + 25 » »                 |            |                          |
| » » » » + 50 » »                             | 0,4 »                          |            |                          |

Une altération de l'émulsine dans les solutions diluées aurait été décelée par des changements plus faibles de rotation, de façon à se rapprocher, pour des solutions extrêmement diluées, de la rotation due au salicoside seul. Mais tous les liquides ont présenté la même déviation au bout de trois heures, soit une rotation de + 28' ( $l = 2$ ).

Comme l'hydrolyse du salicoside est très rapide, on a répété la même expérience avec le méthylglucoside  $\beta$  qui s'hydrolyse moins rapidement et qui aurait pu donner de meilleures indications dans les premières heures, s'il y avait eu des vitesses différentes. On a employé une solution de méthylglucoside  $\beta$  à 5 p. 100 qui accusait au polarimètre une déviation de  $-3^{\circ}6'$  ( $l = 2$ ). Les examens ont été faits au bout d'une heure de temps. La rotation de toutes les solutions était passée de  $-3^{\circ}6'$  à  $-1^{\circ}30'$  ( $l = 2$ ).

L'action de l'eau à  $30^{\circ}$  sur l'émulsine n'a donc pas pu être mise en évidence par cette série d'expériences.

En résumé, on peut dire que la température a une action nocive sur la synthèse de l'allylglucoside  $\beta$ , surtout dans les alcools de titre moyen. Pour les alcools forts, en effet, en particulier pour l'alcool à 90 p. 100, la synthèse se fait aussi bien à la température de  $30^{\circ}$  et de  $50^{\circ}$  qu'à la température ordinaire, et la vitesse de la réaction est très accrue.

---



## CHAPITRE IV.

---

### Variation des proportions de glucose.

---

Les facteurs que l'on a fait varier dans la synthèse de l'allylglucoside  $\beta$  sont : le titre de l'alcool allylique, la proportion d'émulsine, la température. Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure l'emploi de proportions variées de glucose est capable d'influer sur l'état d'équilibre final.

Ces recherches ont été faites avec de l'alcool à 70 p. 100 et à 90 p. 100 en poids. On a fait dissoudre le glucose dans l'alcool à 70 p. 100 en agitant constamment sur un moulin à eau. L'alcool à 90 p. 100 a été maintenu à l'étuve à 50°. Dans ces conditions l'alcool à 70 p. 100 dissout 10 p. 100 de glucose et l'alcool à 90 p. 100 en dissout 7 g.,475 p. 100.

On a fait des solutions renfermant pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 70 p. 100, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 g. de glucose pur et anhydre. Chaque poids de glucose a été dissous à l'ébullition dans 60 cm<sup>3</sup> d'alcool. Après refroidissement le volume a été amené à 100 cm<sup>3</sup> par de l'alcool au même titre. Après avoir relevé la déviation polarimétrique de chaque solution, on a dosé le sucre réducteur et on a ajouté 0 g.,40 d'émulsine. La solution laissée à la température du laboratoire (15 à 20°) et agitée de temps en

temps, a été examinée au polarimètre tous les 10 jours jusqu'à arrêt de la réaction. A ce moment, on a dosé le sucre réducteur restant, ce qui a permis de trouver par différence le glucose passé à l'état de glucoside et de calculer la proportion de glucose combiné rapportée au poids de glucose existant primitivement dans la liqueur.

Le tableau ci-dessous nous montre que, dans un même alcool allylique à 70 p. 100, plus il y a de glucose en solution, plus il se fait de glucoside. Comme l'ont remarqué MM. VERDON [23] et COIRRE [24], le rapport entre le glucoside formé et le glucoside existant primitivement dans la liqueur reste sensiblement le même.

**TABEAU X.**

| Glucose p. 100 | Rotation initiale | Rotation finale | Sucre réducteur initial p. 100 | Sucre réducteur final p. 100 | Glucose disparu | Glucose combiné p. 100 |
|----------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------|
|                |                   |                 | g.                             | g.                           | g.              |                        |
| 2              | + 2°12'           | + 24'           | 2,063                          | 1,160                        | 0,903           | 43,77                  |
| 3              | + 3°20'           | + 28'           | 3,077                          | 1,770                        | 1,307           | 42,47                  |
| 4              | + 4°28'           | + 44'           | 4,221                          | 2,210                        | 2,011           | 47,16                  |
| 5              | + 5°42'           | + 50'           | 5,338                          | 2,909                        | 2,438           | 45,50                  |
| 6              | + 6°50'           | +1°10'          | 6,310                          | 3,617                        | 2,693           | 45,82                  |
| 7              | + 8° 6'           | +1°18'          | 7,622                          | 4,648                        | 2,974           | 39,01                  |
| 8              | + 9°              | +1°28'          | 8,454                          | 5,038                        | 3,416           | 40,40                  |
| 9              | +10°16'           | +1°36'          | 9,284                          | 5,944                        | 3,690           | 39,74                  |
| 10             | +11°14'           | +2° 2'          | 10,388                         | 6,528                        | 3,860           | 39,07                  |

Si les chiffres ne sont pas d'une concordance parfaite, cela tient vraisemblablement aux difficultés expérimentales rencontrées pour faire des prises d'essais d'un liquide assez visqueux dont les propriétés fortement lacrymogènes nuisent à l'exactitude.

Néanmoins, ils sont assez rapprochés pour qu'on puisse dire que l'équilibre doit être le même, quelle que

soit la quantité de glucose en solution, et que cet équilibre dépend uniquement du rapport entre l'eau et l'alcool en présence.

On a ensuite fait une expérience parallèle, en opérant avec de l'alcool à 90 p. 100, en poids à l'étuve à 50°. Cet alcool dissout 7 g.,475 p. 100 de glucose à 50°. On a préparé des solutions renfermant, pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90 p. 100, 2, 3, 4, 5, 6 g. de glucose pur et anhydre. Ces solutions ont été laissées à l'étuve à 50°, pendant quelques jours jusqu'à ce que tout le glucose soit dissous. A ce moment, après avoir dosé le sucre réducteur, on a relevé la déviation polarimétrique de chaque solution ( $l = 2$ ) et on a ajouté 0 g.,40 d'émulsine.

Les solutions remises à l'étuve et agitées de temps en temps, ont été examinées au polarimètre à intervalles réguliers, jusqu'à arrêt de la réaction constaté par deux lectures identiques faites à dix jours d'intervalle. On a alors dosé le sucre réducteur restant, ce qui a permis d'avoir le glucose passé à l'état de glucoside et de calculer la proportion de glucose combiné rapportée au poids de glucose existant primitivement dans la liqueur.

**TABLEAU XI.**

| Glucose<br>p.100 | Rotation<br>initiale | Rotation<br>finale | Sucre<br>réducteur<br>initial<br>p. 100 | Sucre<br>réducteur<br>final<br>p. 100 | Glucose<br>disparu | Glucose<br>combiné<br>p.100 |
|------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| 2                | 2°22'                | — 54'              | 2 g.,235                                | 0 g.,521                              | 1 g.,714           | 76,64                       |
| 3                | 3°30'                | —1°20'             | 3 g.,295                                | 0 g.,717                              | 2 g.,578           | 78,23                       |
| 4                | 4°40'                | —1°48'             | 4 g.,100                                | 1 g.,103                              | 2 g.,997           | 72,92                       |
| 5                | 5°56'                | —2°10'             | 5 g.,506                                | 1 g.,266                              | 3 g.,240           | 77                          |
| 6                | 6°52'                | —2°12'             | 6 g.,747                                | 1 g.,831                              | 4 g.,916           | 72,86                       |

Dans l'alcool à 90 p. 100, en opérant à l'étuve à 50°, pour des proportions de glucose allant de 2 p. 100 à 6 p. 100, l'équilibre s'établit quand 70 p. 100 à 78 p. 100 du glucose mis en œuvre sont combinés. La réaction a mis un mois à s'achever.

---

## CHAPITRE V.

---

### Des meilleures conditions pour préparer l'allylglucoside $\beta$ .

---

Les facteurs que l'on peut faire varier dans la synthèse de l'allylglucoside  $\beta$  sont : la proportion d'émulsine, la température, le titre de l'alcool allylique, la proportion de glucose.

L'état d'équilibre auquel aboutit la réaction est indépendant de la quantité d'émulsine ajoutée, à condition que cette quantité soit supérieure à la quantité limite, au-dessous de laquelle la réaction n'arrive pas à son terme. Cet état d'équilibre ne dépend pas non plus pour les liquides de titre alcoolique élevé de la température à laquelle on opère. Que la proportion d'émulsine augmente ou que la température s'élève, on obtiendra donc, si le titre alcoolique et la teneur en glucose restent fixes, la même quantité de glucoside. Toutefois, c'est seulement dans les alcools à titre élevé que l'influence de la température ne se traduit pas par une action nocive.

Par contre, la quantité de glucose mise en solution restant fixe, la proportion de sucre combiné croît avec le titre alcoolique de façon à atteindre dans l'alcool à 90 p. 100 en poids, 70 p. 100 environ du glucose mis en œuvre.

D'autre part, le titre alcoolique restant constant la quantité de glucose qui disparaît au cours de la synthèse est d'autant plus forte que la quantité de glucose mise initialement dans le liquide est plus considérable, mais le rapport entre le glucose libre et le glucose combiné reste toujours le même. Autrement dit, la limite de la réaction ne varie pas selon la quantité de glucose mise en œuvre. Elle ne dépend que d'un facteur qui est le degré alcoolique.

M. COIRRE [21] a pensé, en effectuant la synthèse de l'éthylglucoside  $\beta$  avec de l'alcool à 90 p. 100 qui dissout 3 p. 100 seulement de glucose, qu'il pourrait y avoir intérêt à laisser un excès de glucose non dissous dans le flacon : cet excès devant se dissoudre au fur et à mesure de la synthèse. Effectivement, en mettant 15 g. de glucose dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90 p. 100, en présence de 0 g.,50 d'émulsine, M. COIRRE a remarqué que le glucose en excès disparaissait peu à peu. En cinq mois, la rotation du liquide était de  $-5^{\circ}28'$ , alors que, par le calcul, on aurait dû obtenir  $-5^{\circ}50'$ . La réaction avait donc marché de façon normale, le glucose en excès entrant peu à peu en solution. M. COIRRE a réussi à augmenter la vitesse de la réaction en opérant à 30°. Dans ces conditions la rotation du liquide était déjà de  $-3^{\circ}46'$  en un mois.

On a voulu voir si le glucose se dissoudrait de la même façon dans l'alcool allylique et si on pouvait augmenter le rendement en allylglucoside  $\beta$ , sans utiliser beaucoup d'alcool allylique.

Ces expériences ont été faites avec de l'alcool à 90 p. 100 qui dissout 7 p. 100 de glucose à 50°. On a mis dans cet alcool des quantités croissantes de glucose : 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 p. 100. Après avoir ajouté 0,40 p. 100 d'émulsine, ces solutions ont été laissées à l'étuve à 50° et agitées de temps en temps. Un examen

TABLEAU XII.

| Jours                         | Quantité de glucose p. 100 |        |        |        |        |                      |        |        |        |  |
|-------------------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|----------------------|--------|--------|--------|--|
|                               | 6                          | 8      | 9      | 10     | 11     | 12                   | 13     | 14     | 15     |  |
| Rotation au bout de 5 jours.. |                            | +3°16' | +3°16' | +3°14' | +3°20' | +3°14'               | +2°50' | +2°32' | +2°50' |  |
| — 10 — ..                     | —1°12'                     | +2°22' | +1°46' | +2°46' | +3°18' | +3° 6'               | +2°30' | +2°20' | +2°36' |  |
| — 15 — ..                     |                            | +1°58' | +1°12' | +2°10' | +2°50' | +2°32'               | +2°    | +1°56' | +2°    |  |
| — 20 — ..                     | —1°36'                     | —1°22' | —1°30' | —1°20' | — 44'  | + 48'                | + 48'  | +1°30' | +1°50' |  |
| — 25 — ..                     |                            | —2° 4' | —2°10' | —2°    | —1°40' | + 24 $\frac{1}{2}$ ' | + 46'  | +1°14' | +1°20' |  |
| — 30 — ..                     | —2°12'                     | —2°18' | —2°30' | —2°10' | —1°50' | + 22'                | + 20'  | +1°14' | +1°16' |  |
| — 35 — ..                     |                            | —2°24' | —2°36' | —2°18' | —1°48' | + 22'                | + 20'  | +1°14' | +1°18' |  |

polarimétrique a été fait tous les cinq jours. Au bout de quinze jours, une nouvelle quantité d'émulsine a été ajoutée. Au bout d'un mois le glucose avait entièrement disparu dans les trois premiers flacons (6, 8, 9 p. 100). Il en restait un excès non dissous dans les autres.

La rotation du liquide est gauche jusqu'à 11 p. 100 de glucose. La rotation gauche, le 35<sup>e</sup> jour, s'élève progressivement jusqu'à  $-2^{\circ}36'$  avec 9 p. 100 de glucose, puis elle diminue et, avec 11 p. 100 de glucose, elle n'est plus que de  $-1^{\circ}48'$ . La rotation droite des autres liquides est d'autant plus forte qu'il y a plus de glucose. La réaction n'arrive à l'équilibre qu'avec 8 à 9 p. 100 de glucose. Au-dessus, elle s'arrête, à cause vraisemblablement de l'accumulation, des produits de la réaction dans la solution. Toutefois, il faut faire remarquer que cette accumulation n'a aucune action nocive dans l'alcool méthylique puisqu'on arrive au même équilibre avec 1 p. 100 ou 30 p. 100 de glucose, et dans l'alcool éthylique où l'excès de glucose se dissout jusqu'à 15 p. 100.

Il résulte donc, de ces expériences, qu'avec l'alcool allylique on n'a pas d'intérêt à ajouter à la solution un grand excès de glucose et qu'il est inutile de dépasser 9 p. 100 de glucose, puisque, au-dessus, on n'arrive pas à l'équilibre.

Ces conditions se trouvent remplies à 50°, mais il faut veiller à ce que la température de l'étuve ne dépasse pas 50°, sinon la destruction de l'émulsine a lieu très rapidement, comme le démontre l'expérience ci-contre. Quand on met, à l'étuve à 50°, 6 g. de glucose dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool allylique à 90 p. 100 en présence de 0,40 d'émulsine, on constate que la déviation qui est au début de la réaction de  $+6^{\circ}52'$ , passe à  $-2^{\circ}12'$ . On laisse la température de l'étuve monter à  $+53^{\circ}$  alors que le polarimètre indique une déviation de  $+14'$ . La dévia-

tion n'a plus bougé jusqu'au moment où, la température de l'étuve ayant été ramenée à  $+ 50^{\circ}$ , une nouvelle quantité d'émulsine a été ajoutée ; la réaction est alors repartie normalement.

On s'est demandé jusqu'à quel point l'agitation continue n'aurait pas un effet comparable à celui de l'étuve à  $50^{\circ}$ , sur la vitesse de la réaction. Dans  $100\text{ cm}^3$  d'alcool allylique à 90 p. 100, on a mis 8 g. de glucose pur, anhydre et 0,40 d'émulsine. Ce mélange n'a pas été mis directement sur la roue parce que, à la température ordinaire, même en agitant, le glucose ne se dissout pas à cette concentration. Le tout a été laissé à l'étuve à  $+ 50^{\circ}$  jusqu'à dissolution complète du glucose. On a alors soumis le liquide à l'agitation continue sur un moulin à eau. Au bout de quinze jours, le liquide accusait une déviation de  $+ 20'$ . Au bout d'un mois, elle était de  $+ 4'$  ; puis la marche de la réaction s'est ralentie et au bout de six semaines le polarimètre n'accusait qu'une déviation de  $- 20'$  ; les lectures faites ultérieurement n'ont accusé que des différences de rotation vers la gauche insignifiantes.

Si l'on compare les résultats fournis par les expériences précédentes, on peut préciser certaines conditions favorables à l'obtention, par voie biochimique, de l'allylglucoside  $\beta$ .

On a choisi l'alcool à 90 p. 100 dans lequel la synthèse donne environ 70 p. 100 de produit par rapport au glucose employé. Les expériences relatées précédemment nous ont montré qu'il n'y avait pas intérêt à faire la synthèse avec un grand excès de glucose. On a utilisé 8 g. de glucose pour  $100\text{ cm}^3$  d'alcool ; la synthèse a été faite avec 0,40 p. 100 d'émulsine ; 15 jours après le début de la réaction, on a ajouté une nouvelle quantité d'émulsine. Les liquides ont été mis à l'étuve à  $+ 50^{\circ}$ . Ils peuvent y être laissés jusqu'à la fin de la réaction, ou bien transportés sur un moulin à eau.

C'est en remplissant ces conditions, qu'on peut préparer facilement l'allylglucoside  $\beta$ . Je vais indiquer la façon suivant laquelle j'ai procédé.

Dans un flacon de deux litres, on pèse 80 g. de « glucose purifié du commerce ». On ajoute un litre d'alcool allylique à 90 p. 100 en poids et deux grammes d'émulsine ; les deux autres grammes ont été mis deux jours après. Le flacon est placé à l'étuve à  $+50^{\circ}$  et agité à une ou deux reprises par jour. Quinze jours après le début de la réaction, on a remis dans le flacon quatre grammes d'émulsine.

Au bout d'un mois, le liquide accusait une déviation de  $+20'$ . On a alors filtré le tout dans un autre flacon. Dans le filtrat on a ajouté 2 g. d'émulsine et le flacon a été installé, sur la roue d'un moulin à eau de façon à soumettre le liquide à l'agitation continue. Au bout de quinze jours la déviation était devenue de  $-1^{\circ}50'$ . On a alors procédé sans plus attendre à l'extraction de l'allylglucoside  $\beta$  formé. A cet effet on a décanté le liquide après un repos suffisant.

Après filtration, on a évaporé l'alcool sous pression réduite en le condensant le plus rapidement possible au moyen de glace et de sel de façon à réduire les pertes en alcool allylique. L'extrait est constitué par un mélange de glucose et de glucoside. Il a été repris aussitôt à l'ébullition à reflux, pendant une demi-heure, par de l'éther acétique anhydre qui dissout le glucoside, mais laisse le glucose insoluble.

Après avoir laissé reposer le liquide un jour, on a décanté dans un flacon sec. Il importe de ne decanter le liquide que le lendemain de l'épuisement, car à chaud l'éther acétique dissout un peu de glucose qui se dépose par refroidissement. La cristallisation s'est amorcée d'elle-même. Le résidu restant dans le ballon a été traité de la même façon par quatre épuisements successifs

à l'éther acétique anhydre. Chaque liquide d'épuisement, une fois amorcé a laissé cristalliser de l'allylglucoside  $\beta$ .

Les cristaux formés sont très rapidement recueillis, lavés à l'éther acétique anhydre et mis dans le vide sulfurique. Il importe que ces opérations soient aussi rapidement faites que possible, l'allylglucoside  $\beta$  étant très hygroscopique.

Tous ces épuisements successifs m'ont donné 37 g.,50 d'un produit dont j'ai déterminé le pouvoir rotatoire.

En solution aqueuse, ce pouvoir rotatoire est de :

$$\alpha_D = -40^{\circ},71$$

$$(\alpha = -1^{\circ}36' \quad l = 2 \quad \rho = 20 \quad p = 0,3929)$$

Ce pouvoir rotatoire est encore assez différent de celui qui a été indiqué par MM. BOURQUELOT et BRIDEL, quand ils ont préparé pour la première fois l'allylglucoside  $\beta$  par voie biochimique [41].

On a donc procédé à la purification du produit obtenu. On a repris le produit à l'ébullition à reflux pendant 20 minutes, par de l'acétone anhydre, en quantité juste suffisante pour dissoudre le glucoside. On a filtré bouillant. Le glucoside a cristallisé en masse. Les cristaux ont été rapidement recueillis, essorés, lavés à l'acétone anhydre, mis dans le vide sulfurique. On a ainsi obtenu 23 g. d'un produit très blanc. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse a été trouvé égal à :

$$\alpha_D = -42^{\circ},00$$

$$(\alpha = -1^{\circ}40' \quad l = 2 \quad \rho = 20 \quad p = 0,3952)$$

Ce pouvoir rotatoire est tout à fait voisin de celui que MM. BOURQUELOT et BRIDEL avaient indiqué :

$$\alpha_D = -42^{\circ},18$$


---



## CONCLUSIONS.

---

Voici les principales conclusions de ce travail :

1° Dans [les alcools] allyliques de différents titres, renfermant en solution 1 g. de glucose pour 100, l'émulsine, détermine une synthèse d'autant plus forte que le titre de l'alcool est plus élevé.

2° L'accroissement de la quantité d'émulsine n'a aucune influence sur la limite de la réaction. Elle en accélère seulement la vitesse. Néanmoins, il faut opérer avec suffisamment de produit fermentaire ; car, au-dessous d'une certaine quantité limite, la réaction n'arrive pas à son terme.

3° Toutes ces expériences doivent être effectuées à la température ordinaire, l'accroissement de la température ayant une action nocive sur la synthèse, surtout dans les alcools de titre moyen. Toutefois, dans les alcools de titre élevé, en particulier dans l'alcool à 90 p. 100, la synthèse s'effectue aussi bien à + 30° ou à + 50° qu'à la température ordinaire : le seul effet de cette augmentation de la température étant d'accroître la vitesse de la réaction.

4° Plus on dissout de glucose dans l'alcool allylique plus il se fait de glucoside. Toutefois, le rapport entre le glucoside formé et le glucose mis en œuvre reste sensiblement le même.

5° Il est préférable d'opérer la synthèse avec une solution renfermant un faible excès de glucose. Le sucre se dissout au fur et à mesure de la réaction et le rendement en allylglucoside est augmenté.

6° C'est dans l'alcool allylique à 90 p. 100 renfermant 8 g. de glucose pour 100 cm<sup>3</sup> d'alcool et 0 g.,40 p. 100 d'émulsine à la température de 50° qu'on obtient pratiquement le meilleur résultat. La réaction ralentit au bout d'un mois et on n'a pas d'intérêt à attendre la fin de la réaction pour retirer le produit.

Vu, bon à imprimer :

*Le Président de la Thèse,*  
BOUGAULT.

Vu :

*Le Doyen de la Faculté,*  
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
S. CHARLÉTY.

---

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

---

1. G. BERTRAND. — Dosage des sucres réducteurs. *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 3, XXXV, XXXVI, 1285.
2. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en milieu alcoolique. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1911, 7, IV, 385.
3. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Action de l'émulsine sur la salicine en milieu alcoolique. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, V, 388.
4. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en solution dans l'acétone et dans l'éther acétique. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, V, 534.
5. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Sur une réaction synthétisante de l'émulsine. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, V, 569.
6. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — De l'action hydrolysante et de l'action synthétisante de l'émulsine dans l'alcool méthylique. Obtention du méthylglucoside- $\beta$ . *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, VI, 56.
8. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine : benzylglucoside- $\beta$ . *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, VI, 298.
9. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine : isopropylglucoside- $\beta$  et isoamylglucoside  $\beta$ . *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, VI, 442.
10. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine : méthylglucoside- $\beta$ ,

éthylglucoside- $\beta$ , propylglucoside- $\beta$ . *Journ. de Pharm et de Chim.*, 1912, 7, VII, 97.

11. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine : butylglucoside- $\beta$ , iso-butylglucoside- $\beta$  allylglucoside- $\beta$ . *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 7, VII, 193.
12. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse de glucosides d'alcools à l'aide de l'émulsine : phényléthylglucoside- $\beta$  et cinnamylglucoside- $\beta$ . *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1913, 7, VII, 335.
13. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Sur la température de destruction de l'émulsine dans les alcools éthyliques de différents titres. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1913, 7, VII, 27.
14. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse du géranyl glucoside- $\beta$  à l'aide de l'émulsine : sa présence dans les végétaux. *Journ. de Pharm et de Chim.*, 1913, 7, VIII, 205.
15. Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et A. AUBRY — Synthèse biochimique, à l'aide de l'émulsine, du monoglucoside- $\beta$  du glycol propylénique ordinaire. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1913, 7, XI, 105.
16. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL — Synthèse biochimique à l'aide de l'émulsine du monoglucoside- $\beta$  du glycol. 1914 7, IX, 383.
17. Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et A. AUBRY. — Recherche sur la glucosidification biochimique de la glycérine. I. Glucosidification par la glucosidase  $\beta$ . *Journ. de Pharm , et de Chim.*, 1915, 7 XII, 33,
18. Em. BOURQUELOT, M. BRIDEL et A. AUBRY. — Essai de synthèse biochimique des diglucosides d'alcools : diglucoside- $\beta$  du glycol. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1917, 7, XVI, 353.
19. Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Synthèse biochimique à l'aide de l'émulsine du glucoside  $\beta$  de l'alcool naphtylique- $\alpha$  *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1919, 7, XIX, 169.

- 20 M. BRIDEL et Mlle DESMAREST. — Recherches sur la percolation. Sur la rapidité de dissolution des principes immédiats au cours de la percolation. I. Tourteau d'amandes amères. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1928, 8, VII, 201.
  21. M. COIRRE. — Contribution à l'étude de l'action synthétisante de l'émulsine. Action de l'émulsine sur le glucose en solution dans l'alcool éthylique. *Thèse Doct. Univ (Pharmacie)*. Paris, 1911.
  22. EM. FISCHER. — Uber die glucoside der Alkohole. *Ber. Chem. Gesells*, 1893, XXVI, 2400.
  - 23 EM. VERDON. — Contribution à l'étude de l'action synthétisante de l'émulsine. Action de l'émulsine sur le glucose en solution dans l'alcool méthylique. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*. Paris, 1913.
-



## TABLE DES MATIÈRES.

---

|                                                                                                                               | Pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION.....                                                                                                             | 1     |
| CHAPITRE PREMIER. — Etude de l'action synthétisante de<br>l'émulsine dans les alcools allyliques de différents<br>titres..... | 9     |
| CHAPITRE II. — Variation des proportions d'émulsine...                                                                        | 13    |
| CHAPITRE III. — Variation de la température.....                                                                              | 19    |
| CHAPITRE IV. — Variation des proportions de glucose ...                                                                       | 29    |
| CHAPITRE V. — Des meilleures conditions pour préparer<br>l'allylglucoside $\beta$ .....                                       | 33    |
| CONCLUSIONS .....                                                                                                             | 41    |
| INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.....                                                                                                    | 43    |

---

---

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LOVS-LE-SAUNIER.

---



